

Abstract of CN1194181

The molecular sieve has the anhydrous expression (in molar ratio of oxides) of $(0.01-0.03)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0.2-1.5)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (30-90)\text{SiO}_2$, and it has phosphorus bonded chemically with aluminium in molecular sieve skeleton, the ratio of medium 3-5 nm pore volume to annular pore volume not less than 0.5, and crystal grain size of 0.8-2 microns. The molecular sieve has excellent water and heat stability when used in catalytic conversion of hydrocarbons, and it can raise actane value and stability of gasoline and reduce its sulfur content when used in cracking reaction of hydrocarbons.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B01J 29/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97103635.7

[43]公开日 1998 年 9 月 30 日

[11] 公开号 CN 1194181A

[22]申请日 97.3.24

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 何鸣元 杨小明 舒兴田 罗京娥

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 邓 颐 周建秋

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 具有MFI结构的含磷分子筛

[57]摘要

一种具有 MFI 结构的含磷分子筛, 其无水化学组成表达式 (以氧化物摩尔比计) 为: $0.01 \sim 0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \sim 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \sim 1.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30 \sim 90\text{SiO}_2$, 其 X 光衍射谱图如表 1 所示; 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合; 其直径为 $3.0 \sim 5.0\text{nm}$ 的中孔孔体积与十元环孔孔体积之比不小于 0.5; 其晶粒大小为 $0.8 \sim 2$ 微米。在用于烃类催化转化反应时该分子筛具有优异的水热稳定性, 特别是在用于烃类裂化反应时可提高汽油辛烷值及其稳定性并可降低汽油中的硫含量。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种具有MFI结构的含磷分子筛, 其特征在于其无水化学组成表达式(以氧化物摩尔比计)为: $0.01\sim 0.3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\sim 1.5 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\sim 90 \text{SiO}_2$; 其X光衍射谱图如表1所示; 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合并且其在分子筛晶体表层中的分布是均匀的, 其直径为 $3.0\sim 5.0 \text{nm}$ 的中孔孔体积与十元环孔孔体积之比不小于0.5.

2. 按照权利要求1所述的分子筛, 其特征在于该分子筛在 ^{27}Al -NMR谱中具有化学位移为 40ppm 的谱峰, 在 ^{31}P -NMR谱图中具有化学位移为 -30ppm 的谱峰.

3. 按照权利要求1所述的分子筛, 其特征在于其晶粒大小为 $0.8\sim 2$ 微米.

4. 权利要求1所述分子筛的制备方法, 其特征在于该方法包括下列步骤: 以钠型、氢型或铵型八面沸石为晶种, 使铝盐、无机酸、水和水玻璃组成的反应物体系进行晶化反应; 将所得晶化产物离子交换成铵型; 用氟硅酸对其进行脱铝; 用磷-铝活化剂在高温和水蒸汽条件下对其进行活化处理.

5. 按照权利要求4所述的制备方法, 其特征在于所说的晶化反应是以选自 NaY 、 NH_4Y 、 HY 、 NaX 、 NH_4X 和 HX 之中任一种的沸石为晶种, 将晶种均匀地分散在由铝盐、无机酸、水和预热到 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 的水玻璃组成的混合物中形成组成(按氧化物摩尔比计)如下的胶态体系: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30\sim 100$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 10$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15\sim 50$, 在 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 下晶化 $10\sim 60$ 小时.

6. 按照权利要求4所述的制备方法, 其特征在于所说的离子交换是将晶化产物、无机铵盐与水按照 $1:(0.2\sim 1.0):(5\sim 20)$ 的重量比在 $60\sim 95^\circ\text{C}$ 下交换 $0.5\sim 2$ 小时.

7. 按照权利要求6所述的制备方法, 其特征在于所说的无机铵盐为硫酸铵、氯化铵或者磷酸铵.

8. 按照权利要求4所述的制备方法, 其特征在于所说的脱铝是将铵型晶化产物、氟硅酸与水按照 $1:(0.05\sim 0.30):(3\sim 20)$ 的重量比在 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 下反应 $1\sim 5$ 小时.

9.按照权利要求4所述的制备方法,其特征在于所说的活化处理是将脱铝后的晶化产物与磷-铝活化剂(以 P_2O_5 计)按照1:(0.05~0.80)的重量比混合均匀,然后在400~650℃、10~100%水蒸汽气氛下焙烧1~5小时。

10.按照权利要求9所述的制备方法,其特征在于所说的磷-铝活化剂是由拟薄水铝石与磷酸按照 $Al_2O_3:P_2O_5=1:(3\sim6)$ 的摩尔比组成的。

说明书

具有MFI结构的含磷分子筛

本发明是关于一种具有MFI结构的分子筛。更具体地说，本发明是关于一种含有磷元素的具有MFI结构的分子筛。

具有MFI结构（1978年由International Union for Pure and Applied Chemistry推荐的结构类型符号）的沸石，如ZSM-5，自1972年由Mobil公司开发成功以来，含这类沸石的催化剂被广泛用于各类烃转化反应中。在不断开发其新用途的过程中，人们除了改进其合成方法外，就其性能的改善方面也进行了大量研究。

USP 3, 972, 832公开了一种含磷的沸石材料，它是用含磷化合物的溶液处理含氢离子的ZSM类沸石再加热的方法制得的。所得的沸石上结合有0.78~4.5重%的磷，可用作脂肪族化合物，特别是脂肪烃催化转化的催化剂。

USP 4, 374, 294、USP 4, 391, 739和USP 4, 399, 059中公开了一种含沸石、IA或IIIA（Sc、Y、RE）族金属和磷的催化剂组合物，该组合物的制备方法包括用磷酸氢铵溶液浸渍ZSM类沸石并在含5~100%水蒸汽的气氛中于400~700℃下焙烧。该催化剂在取代芳族化合物的催化转化过程中具有很好的对位选择性。

USP 4, 356, 338和USP 4, 456, 780中涉及一种延长ZSM类沸石催化剂寿命的方法。按照该方法，催化剂用含磷化合物处理使其上沉积2~15重%的磷，然后在含5~100%水蒸汽的气氛下于250~1000℃处理15分钟至100小时，也可以先用蒸汽处理再用磷处理。

USP 4, 578, 371公开的含磷ZSM-5类型沸石的制备方法，是将固体磷酸铝加入到由水、二氧化硅源、碱金属氢氧化物和铝化合物组成的混合物中，在无外加有机化合物的条件下于95~230℃进行晶化反应。

USP 4, 605, 637中公开了一种提高低酸性沸石，例如含硼ZSM-5、硅铝比70以上的高硅ZSM-5的催化裂化活性的方法，即在80~370℃下使沸石与活化量的磷酸铝在含水的液体介质存在下接触。

USP 4, 791, 084 中通过用含磷化合物浸渍氧化铝颗粒使磷固定在氧化铝颗粒上, 再将含磷氧化铝颗粒与结晶硅铝酸盐颗粒混合制成烃类的裂化催化剂, 这样可以防止重油催化裂化中催化剂的金属中毒并提高其裂化活性和汽油选择性。

USP 5, 080, 878 中利用氟硅酸盐, 特别是氟硅酸铵处理 ZSM-5 沸石使其表面进行脱铝补硅以降低沸石外表面的活性, 从而使其烯烃齐聚制高粘度指数润滑油的催化活性得以提高。

USP 5, 171, 921 中公开了一种用磷化合物浸渍表面硅铝比为 20~60 的 ZSM-5 沸石, 使其含有 0.1~10 重% 的磷, 然后在 500~700℃、1~5 大气压下水蒸汽活化 1~48 小时的方法。蒸汽活化也可通过将 1~50 摩尔% 的蒸汽在烃转化过程中加到烃原料中达到。该沸石可用作将烯烃和/或脂肪烃转化为 $C_2 \sim C_3$ 烯烃的催化活性组分。

USP 4, 650, 655 中公开了一种用 ZSM-5 以外的沸石为晶种合成 ZSM-5 沸石的方法, 该专利中曾用 NaY 沸石为晶种, 在四丙基溴化铵存在下于 212°F (100℃) 晶化约 80 小时即可得相对结晶度为 110% 的 ZSM-5 沸石。

本申请人的 USP 5, 232, 675 中公开了一种含稀土的具有五元环结构的高硅沸石, 该沸石的无水化学组成表达式 (以氧化物摩尔比计) 为 $XRE_2O_3 \cdot YNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZSiO_2$, 其中 $X = 0.01 \sim 0.30$, $Y = 0.4 \sim 1.0$, $Z = 20 \sim 60$, 它对正己烷与环己烷的吸附量的比值为 HZSM-5 的 2~4 倍, 因而它具有比 ZSM-5 沸石更狭窄的孔道。该沸石是以含稀土 2~27%、钠 $\leq 0.7\%$ (均以氧化物重量计) 的选自 REY、REHY 或 REX 之一的沸石为晶种, 将晶种均匀地分散在由水玻璃、铝盐、无机酸和水组成的、 $SiO_2/Al_2O_3 = 30 \sim 120$ 、 $Na_2O/Al_2O_3 = 2 \sim 15$ 、 $H_2O/SiO_2 = 20 \sim 100$ (均为摩尔比) 的胶态体系中, 在 130~200℃、最好 160~190℃ 下静置晶化反应 12~60 小时, 最好 16~30 小时而制备成的。与 ZSM-5 沸石相比, 该沸石具有更好的催化活性及水热稳定性。

本申请人的 USP 5,380,690 中公开了一种制取低碳烯烃的裂解催化剂, 其中使用了一种含磷和稀土的五元环高硅沸石 (P-ZRP 沸石), 该沸石是将上述 USP 5, 232, 675 中所描述的沸石用磷酸铝胶处理并进行水蒸气活化而制成的。具体地说即: 将沸石用铵离子预交换使其钠含量 (按 Na_2O 计) 降至不大于 0.1

重%，将组成为 Al_2O_3 ： P_2O_5 =1：1~3的磷酸铝胶体按 P_2O_5 ：沸石(干基)=1：5~99的重量比与该沸石混合均匀，然后在300~600℃、10~100%水蒸气气氛下焙烧0.5~6小时，所得沸石中磷含量为2~20重%；用这种沸石制得的裂解催化剂较用常规HZSM-5沸石制得的催化剂具有更高的水热稳定性、重油转化能力和低碳烯烃产率。

本发明的目的是在上述现有技术的基础上提供一种具有较高的水热稳定性，特别是在用于烃类裂化反应时可提高汽油辛烷值和稳定性并可降低汽油中硫含量的具有MFI结构的含磷分子筛。

本发明的另一目的是提供上述分子筛的制备方法。

本发明提供的是一种具有MFI结构的含磷分子筛，其无水化学组成表达式(以氧化物的摩尔比计)为： $0.01 \sim 0.3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \sim 1.5 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30 \sim 90 \text{SiO}_2$ ，其X光衍射谱图如表1所示；其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合；其直径为3.0~5.0nm的中孔孔体积与十元环孔(直径0.5~0.6nm)孔体积之比不小于0.5；其晶粒大小为0.8~2微米。该分子筛是由下列步骤制备得的：以选自钠型、氢型或铵型的八面沸石为晶种，使由铝盐、无机酸、水和水玻璃组成的反应物体系进行晶化反应；将所得晶化产物离子交换成铵型；用氟硅酸对其进行脱铝；用磷-铝活化剂在高温水蒸汽气氛下对其进行活化处理。

按照本发明提供的具有MFI结构的含磷分子筛，它具有如下特征：

1. 其无水化学组成表达式(以氧化物的摩尔比计)为： $0.01 \sim 0.3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \sim 1.5 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30 \sim 90 \text{SiO}_2$ ；

2. 其X光衍射谱图如表1所示。表中各符号所表示的相对强度值如下：VS：80~100%；S：60~80%；M：40~60%；W：20~40%；VW：<20%；

表1

d值 ($\times 10^{-1}$ 纳米)	I/I ₀
11.18 \pm 0.2	W
10.01 \pm 0.2	M
6.56 \pm 0.1	VW
6.00 \pm 0.1	VW
4.27 \pm 0.08	VW
3.86 \pm 0.07	VS
3.82 \pm 0.07	S
3.76 \pm 0.05	W
3.72 \pm 0.05	W
3.65 \pm 0.05	W

3. 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合, 该分子筛在 ^{27}Al -NMR谱中不但具有对应于 $\text{Al}(4\text{Si})$ 配位(即Al原子通过氧与四个Si原子形成四面体结构)的、化学位移为55~60 ppm的谱峰, 而且具有对应于 $\text{Al}(4\text{P})$ 配位(即Al原子通过氧与四个P原子形成四面体结构)的、化学位移为40 ppm左右的谱峰; 该分子筛在 ^{31}P -NMR谱中则具有对应于 $\text{P}(4\text{Al})$ 配位(即存在着 PO_4 四面体与相邻 AlO_4 四面体的相互作用)的、化学位移为-29 ppm左右的谱峰, 如图2所示. 表2所列出的在X射线衍射谱图中(011)与(501)晶面的相对衍射强度以及(200)与(501)晶面的相对衍射强度也说明了本发明分子筛中的磷是在分子筛骨架上而不是在骨架外的(参见USP 3, 972, 832);

而且, 该分子筛组成中的磷在分子筛晶体表层中的分布是均匀的, 透射电镜-能量色散谱(TEM-EDS)的分析结果表明任意晶体颗粒的表层中的磷含量基本相同(见表3).

表2

样品	ZSM-5	ZSM5与 AlPO_4 的混合物	本发明分子筛
$I_{(011)}/I_{(501)}$	81	54	82
$I_{(200)}/I_{(501)}$	53	39	54

表3

本发明提供的分子筛各颗粒表层中 P_2O_5 的浓度分布(重%)	1.87	1.88	1.90	1.89	1.87	1.90
ZSM-5与 AlPO_4 混合后各颗粒表层中 P_2O_5 的浓度分布(重%)	2.48	0.92	1.01	3.14	0.05	0.02

4. 该分子筛中直径为3.0~5.0 nm的中孔孔体积与十元环孔(直径0.5~0.6 nm)孔体积之比不小于0.5. 因为具有同样MFI结构的ZSM-5沸石只具有孔径一般为0.5~0.6 nm的十元环孔(微孔), 所以与ZSM-5沸石相比该分子筛具有ZSM-5所不可能具有的大量的4.0 nm左右的中孔.

5. 该分子筛的晶粒大小为0.8~2.0微米.

按照本发明提供的方法，该具有MFI结构的含磷分子筛是通过下列步骤制备得的：

1. 晶化反应：以选自NaY、NH₄Y、HY、NaX、NH₄X和HX之中任一种的沸石为晶种，将晶种均匀地分散在由铝盐、无机酸、水和水玻璃所组成的混合物中形成组成（按氧化物摩尔比计）如下的胶态体系： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30\sim100$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim10$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15\sim50$ ，将该胶态体系在130~200℃下晶化10~60小时，其中所说的Na₂O代表体系的碱度，它不包括被酸中和的部分。

上述水玻璃在其与其他原料混合前可预热至60~100℃，这样可以减小产品分子筛的晶粒尺寸并可降低反应物胶体的粘度。

上述八面沸石晶种的用量应使晶种中所含的Al₂O₃与胶态体系中其它组分所含Al₂O₃的重量比为0.4~0.8为宜。

所用的铝盐选自硫酸铝、三氯化铝或下列所示的磷酸的铝盐：AlPO₄、Al₂(HPO₄)₃、Al(H₂PO₄)₃。

所用的无机酸选自磷酸、硫酸、盐酸或硝酸，无机酸的用量应使反应体系的碱度符合投料摩尔比所述范围。

2. 离子交换转为铵型：按照晶化产物：铵盐：H₂O为1：(0.2~1.0)：(5~20)的重量比在60~95℃下交换0.5~2小时，其中的铵盐为常规使用的无机铵盐，一般选自硫酸铵、氯化铵、磷酸铵或者硝酸铵。

转为铵型的晶化产物中Na₂O的含量一般将降至0.1重%以下。

3. 脱铝：将转为铵型的晶化产物与氟硅酸水溶液按照晶化产物：H₂SiF₆：H₂O为1：(0.05~0.3)：(3~20)的重量比在50~70℃下反应1~5小时。

脱铝后的晶化产物中骨架硅铝摩尔比将达到35~90。

4. 活化：将脱铝后的晶化产物与磷-铝活化剂（以P₂O₅计）按照1：(0.05~0.80)的重量比混合均匀后，在400~650℃、10~100%的水蒸汽气氛下焙烧1~5小时。

其中所说的磷-铝活化剂是由拟薄水铝石与磷酸按照Al₂O₃：P₂O₅=1：(3~6)的摩尔比组成的。

本发明提供的具有MFI结构的含磷分子筛具有优于常规HZSM-5沸石的水热稳定性,例如经800℃/12小时100%水蒸汽老化后,常规HZSM-5分子筛的碳十四烷裂解活性由90%降至35%,而本发明所提供的分子筛的碳十四烷裂解活性基本保持不变(见实施例7)。

本发明所提供的分子筛适用于ZSM-5沸石所能够应用的各种催化过程,而且,由于其具有大量的4.0nm左右的中孔,因而较ZSM-5沸石更为适合较大分子的反应,例如重质石油烃类的催化转化反应。

另外,本发明提供的分子筛在石油烃的催化裂化过程中与常规ZSM-5分子筛相比还具有产品汽油辛烷值高,汽油稳定性好以及汽油硫含量低等特点。

图1为实施例1所得产品分子筛的扫描电镜照片。

图2为实施例1所得产品分子筛的 ^{31}P -NMR谱图。

下面的实例将对本发明予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

在各实施例和对比例中,产品分子筛的化学组成中钠、铝、硅的含量用化学法测定,磷的含量用X射线荧光光谱法测定(分别参见《石油化工分析方法(RIPP试验方法)》中的RIPP 111-90、RIPP 41-90、RIPP 58-90和RIPP 133-90,杨翠定等编,科学出版社,1990年出版);X射线衍射(XRD)数据用日本理学D/Max-III A型X射线衍射仪(Cu-K α 靶)分析得到;晶体颗粒的表层中的磷含量采用带微区分析的扫描电子显微镜(TEM-EDS法,由日本电子公司的JEM-2000 FX II型透射电镜与英国LINK公司的QX-2000能谱仪组合成的分析电镜)测定;分子筛的晶粒尺寸用ISI-60A扫描电镜测定; ^{31}P -NMR谱图用固体核磁共振仪测定;中孔孔体积用RIPP 150-90方法测定,微孔孔体积用RIPP 151-90方法测定(同上)。

实施例1

将150g HY分子筛(干基含量95重%,长岭炼油化工厂催化剂厂生产,硅铝比5.0)晶种分散在温度为95℃的11.3kg含3.5重% Na_2O 和11.1重% SiO_2 的水玻璃(长岭炼油化工厂催化剂厂产品)中,搅拌下加入1300g含2.5重% Al_2O_3 的硫酸铝

溶液, 用20重%的硫酸将体系PH调至11.5使之形成凝胶, 该凝胶在180℃下晶化16小时后, 经过滤、水洗得到晶化产物。

取上述制得的晶化产物1000g(干基), 加入8重%的硫酸铵水溶液6250g, 搅拌下于60℃离子交换1小时, 过滤、水洗, 得到铵型晶化产物。

取100g(干基)上述铵型晶化产物, 加入0.5重%的氟硅酸水溶液1600g, 搅拌下于50℃进行脱铝反应5小时, 过滤、水洗。

在上述脱铝后的晶化产物中加入8.4g由拟薄水铝石(山东铝厂生产)和磷酸组成的, 含4.4重% Al_2O_3 和30.0重% P_2O_5 的磷铝活化剂及40g水, 将其混合均匀, 120℃干燥4小时, 然后在600℃、100%水蒸汽气氛下反应1.5小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。

该分子筛的无水化学组成为: $0.09\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.36\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 35.0\text{SiO}_2$, 其X射线衍射(XRD)数据如表4所示, 随机取出的五个晶体颗粒的表层中 P_2O_5 含量分别为2.2重%、2.6重%、2.5重%、2.6重%、2.4重%(TEM-EDS法), 该分子筛产物的扫描电镜照片见图1(晶粒尺寸为1 μm 左右), ^{31}P -NMR谱图见图2, 二次孔(3.2~4.9nm)孔体积为0.18ml/g, 微孔(0.5nm)体积为0.165ml/g。

实施例2

取1升水玻璃(长岭炼油化工厂催化剂厂生产, SiO_2 含量250.4克/升(g/L), Na_2O 78.4g/L, 密度(20℃)1.25g/ml), 将其加热至80℃, 然后向其中加入21.0g NH_4Y 分子筛(长岭催化剂厂产品, 硅铝比5.0, 干基含量90重%)并搅拌均匀, 将由76.5ml硫酸铝溶液(Al_2O_3 含量92.7g/L, $d_4^{20}=1.198$)和175.7ml稀硫酸(浓度为26重%, $d_4^{20}=1.192$)所组成的酸化硫酸铝溶液在搅拌下加入到上述已加热的水玻璃中制成反应混合物, 并在180℃下晶化15小时, 过滤、水洗后得到晶化产物。

取上述晶化产物100g(干基), 加入3重%的硫酸铵水溶液2000g, 搅拌下于90℃离子交换2小时, 过滤、水洗后, 得到铵型晶化产物; 向其中加入浓度为1.25重%的氟硅酸水溶液1000g, 搅拌下于70℃进行脱铝反应3小时, 过滤、

表4

d 值 ($\times 10^{-1}$ 纳米)	I/I ₀ , $\times 100$
11.18	37
10.01	40
6.37	7
6.00	11
5.71	9
5.58	9
5.05	6
4.98	8
4.62	6
4.37	7
4.27	12
4.01	7
3.86	100
3.82	72
3.76	36
3.72	39
3.65	26
3.49	6
3.44	12
3.35	9
3.31	11
3.05	12

水洗后向其中加入16.8 g由氢氧化铝粉和磷酸组成的含1.45重% Al_2O_3 和12.0重% P_2O_5 的磷铝活化剂及70 g水, 混合均匀, 于110℃干燥5小时, 然后在550℃、100%水蒸汽气氛下反应2小时, 所得产物即本发明提供的分子筛, 该分子筛的XRD衍射数据及晶粒尺寸和 ^{31}P -NMR谱图分别与表4、图1和图2类似, 其无水化学组成为: $0.05 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 52 \text{SiO}_2$ 。随机取出的三个晶体颗粒的表层中 P_2O_5 含量分别为2.78重%、2.86重%、2.75重%; 中孔(3.0~4.5 nm)孔体积为0.08 ml/g, 微孔(0.5 nm)体积为0.14 ml/g。

实施例3

取5.2升水玻璃(同实施例2)加热至100℃, 向其中加入140 g NaY分子筛, 再在搅拌下向其中加入由458 ml 硫酸铝(同实例2), 804 ml 稀硫酸(同实例2), 以及2.4升水所组成的酸化硫酸铝溶液, 所得胶体于190℃下晶化11小时, 过滤、水洗得晶化产物。取该晶化产物185 g(干基), 加入4重% 硫酸铵溶液1800 ml, 搅拌下于80℃交换4小时后过滤, 向滤饼中加入浓度为3.2重%的氟硅酸水溶液925克, 搅拌下于90℃进行脱铝反应1小时, 过滤、水洗后的滤饼中加入37.3 g由拟薄水铝石和磷酸组成的, 含5.0重% Al_2O_3 和25.0重% P_2O_5 的磷铝活化剂及90 g水, 将其混合均匀, 于100℃干燥6小时后, 再在500℃、100%水蒸汽气氛下反应3小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。其XRD衍射数据及晶粒尺寸和 ^{31}P -NMR谱图分别与表4、图1和图2类似, 其无水化学组成为 $0.03 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.69 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 60 \text{SiO}_2$ 。随机取出的三个晶体颗粒的表层中 P_2O_5 的含量分别为2.50重%、2.49重%、2.57重%; 中孔(3.5~4.7 nm)孔体积为0.08 ml/g, 微孔(0.5 nm)体积为0.150 ml/g。

实施例4

取10.0升水玻璃(室温, 同实施例2), 向其中加入180 g HX型分子筛(干基90重%, 南京无机化工厂产品, 硅铝比3.0)并搅拌均匀, 将由765.0 ml 硫酸铝溶液(Al_2O_3 含量92.7 g/L, $d_{420} = 1.198$)和1757.0 ml 稀硫酸(浓度26重%, $d_{420} = 1.192$)所组成的酸化硫酸铝溶液在搅拌下加入到上述已加热的水玻璃中制成反应混合物, 并在170℃下搅拌晶化20小时, 过滤、水洗得到晶化产物。

取上述晶化产物100 g(干基), 加入4重%的氯化铵水溶液2000 g, 搅拌下于70℃离子交换4小时, 过滤、水洗后的铵型滤饼加入到1000 ml浓度为1.25重%的氟硅酸水溶液中, 搅拌下于95℃进行脱铝反应3小时, 过滤、水洗。

在上述脱铝后的晶化产物中加入25.1 g由拟薄水铝石和磷酸组成的, 含3.0重% Al_2O_3 和12.5重% P_2O_5 的磷铝活化剂及80 g水, 将其混合均匀后, 于120℃干燥5小时, 再在450℃、100%水蒸汽气氛下反应5小时, 所得产物即本发明提供的分子筛, 其无水化学组成为: $0.04 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.75 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 80 \text{SiO}_2$ 。其XRD衍射数

据和 ^{31}P -NMR 谱图 分别与表4和图2类似, 扫描电镜分析表明其晶粒尺寸为1.8微米, 随机取出的三个晶体颗粒表层中 P_2O_5 的含量分别为3.24重%, 3.42重%、3.30重%; 中孔(3.7~5.0nm)孔体积为0.082 ml/g, 微孔体积为0.157 ml/g.

实施例5

取实施例1中制得的铵型晶化产物205g, 加入浓度为2.5重%的氟硅酸水溶液1640g, 搅拌下于70℃进行脱铝反应3小时, 过滤、水洗后的滤饼中加入30.5g由拟薄水铝石和磷酸组成的、含4.4重% Al_2O_3 和14.0重% P_2O_5 的磷铝活化剂以及80g水, 将其混合均匀后, 于150℃干燥20分钟, 再在600℃自身水蒸汽气氛中反应2小时, 所得产物即本发明提供的分子筛, 其无水化学组成为: $0.06 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.80 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 70 \text{SiO}_2$. 其XRD衍射数据及晶粒尺寸和 ^{31}P -NMR 谱图分别与表4、图1和图2类似, 随机取出的三个晶体颗粒表层中 P_2O_5 的含量分别为2.10重%, 2.49重%、2.52重%; 中孔(3.5~4.2 nm)孔体积为0.16 ml/g, 微孔(0.5 nm)孔体积为0.14 ml/g.

实施例6

取实施例1中制得的铵型晶化产物115g(干基), 加入浓度为4.6重%的氟硅酸水溶液700g, 搅拌下于80℃进行脱铝反应2.5小时, 过滤、水洗后的滤饼中加入34.8g由氢氧化铝粉和磷酸组成的、含1.0重% Al_2O_3 和7.0重% P_2O_5 的磷铝活化剂及50g水, 将其混合均匀后, 于120℃干燥4小时, 再在400℃、100%水蒸汽气氛下反应4小时, 所得产物即本发明提供的分子筛, 其XRD衍射数据及晶粒尺寸和 ^{31}P -NMR 谱图分别与表4、图1和图2类似, 其无水化学组成为: $0.04 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.87 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 90 \text{SiO}_2$; 随机取出的三个晶体颗粒表层中 P_2O_5 的含量分别为1.90重%, 2.10重%、2.23重%; 中孔(3.2~4.5 nm)孔体积为0.12 ml/g, 微孔(0.5 nm)体积为0.150 ml/g.

对比例 1

本对比例中使用了一种由齐鲁石化公司周村催化剂厂以乙胺作模板剂生产的 ZSM-5 分子筛(即常规的 ZSM-5 分子筛),其合成方法是按《石油炼制》,1978 年, [11~12] 期,第 88 页中描述的方法进行的。合成出的分子筛按实施例 1 的方法进行铵交换,并在 560℃ 下焙烧 2 小时所得产品其无水化学组成为: $0.04 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$, 其中孔(3.0~5.0 nm)孔体积为 0.02 ml/g, 微孔(0.5 nm)孔体积为 0.169 ml/g。

实施例 7

本实施例说明本发明所提供的分子筛的水热活性稳定性。

将实施例 1 和对比例 1 中所得到的分子筛在 100% 水蒸气条件下分别进行 800℃/1 小时、800℃/4 小时、800℃/8 小时、800℃/12 小时的催速老化,然后将各老化后的样品在脉冲微反色谱装置上评价其碳十四烷裂解活性,评价条件为:反应温度 480℃,分子筛装量 0.1 克,正十四烷进样量 0.5 微升,表 5 列出了各样品老化后的正十四烷转化率,可以看出本发明的分子筛的水热活性稳定性明显优于常规 ZSM-5 分子筛。

表 5

	800℃/1 小时	800℃/4 小时	800℃/8 小时	800℃/12 小时
实施例 1 样品	99	99	99	98
对比例 1 样品	90	70	50	35

实施例 8

本实施例说明本发明提供的分子筛的重油裂解性能。

将实施例 1 和对比例 1 所得分子筛分别与 REUSY (稀土超稳 Y 分子筛,长岭炼油化工厂催化剂厂生产)、高岭土、拟薄水铝石按照分子筛: REUSY: 高岭土: 拟薄水铝石=15: 10: 56: 19 的比例混合并经喷雾干燥喷制成两种催化剂,分别记作催化剂-1 和对比例-1。催化剂在经过 800℃/4 小时, 100% 水蒸

汽催速老化后, 在小型固定流化床催化裂化装置上进行评价, 以比较两种分子筛提高汽油辛烷值及降低汽油中硫含量的能力。评价方法是将SRNY平衡剂(取自长岭炼油化工厂重油催化装置)分别与上述两种催化剂按照85: 15的重量比混合均匀进行评价, 评价条件为: 反应温度500℃, 剂/油=3.0, 空速20时⁻¹, 原料油为减压渣油: 减压蜡油=20: 80的混合油, 其性质见表6; 评价结果列于表7中。由表7结果可看出, 本发明所提供的分子筛与常规HZSM-5分子筛相比具有更好的提高汽油辛烷值及降低汽油中硫含量的能力, 以及改善汽油诱导期的能力, 并且其重油裂解能力较高。

表6:

原料油性质:

初馏点: 224℃

50v% 馏出点: 460℃

密度(20℃): 0.8995 g/cm³

粘度(80℃): 20.4 厘泊

凝点: 41℃

残炭: 2.17重%

重金属(ppm):

Na	Fe	Ni	V	Cu
1.7	2.0	1.7	0.1	<0.1

表7

催化剂	SRNY 平衡剂	平衡剂+ 催化剂-1	平衡剂+ 对比剂-1
H ₂	0.15	0.15	0.16
C ₁ -C ₂	1.24	1.59	1.45
C ₃ -C ₄	12.23	19.26	15.87
汽油	45.28	43.59	43.62
柴油	19.98	18.80	19.06
重油	14.09	10.30	11.47
焦炭	7.04	8.31	8.38
转化率	65.93	70.89	69.45
汽油辛烷值			
RON	88.2	90.6	89.3
MON	78.0	80.3	79.2
汽油诱导期 min	463	620	100
汽油硫含量 ppm	215	143	200

说明书附图

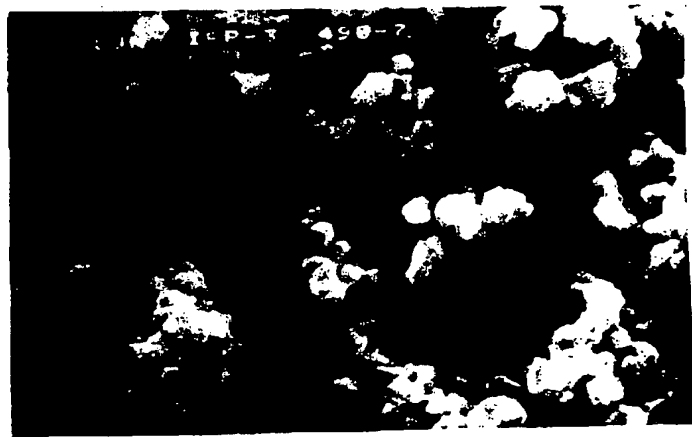


图 1

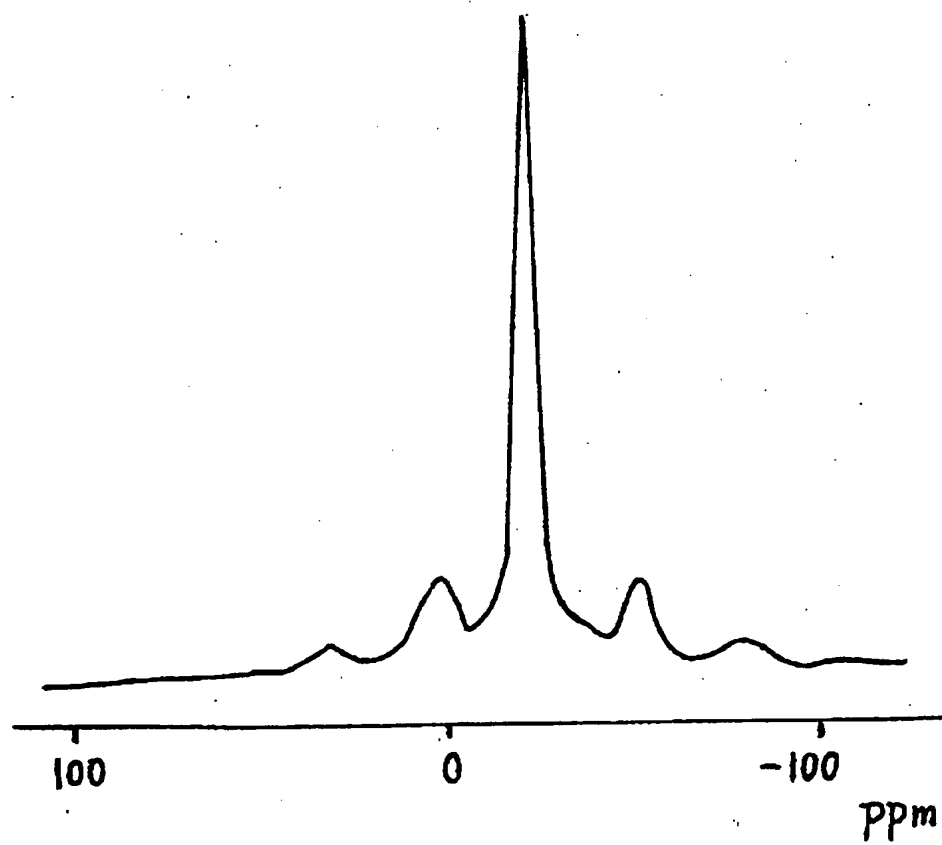


图 2